

DE 4332789

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010230686 \*\*Image available\*\* WPI Acc No: 1995-131943/199518

**Hydrogen energy storage as methane and/or methanol - by reacting with carbon dioxide for ease of storage and handling and redn of carbon dioxide emissions**

Patent Assignee: ABB RES LTD (ALLM )

Inventor: ELIASSON B; KILLER E

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

**Patent Family:**

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4332789	A1	19950330	DE 4332789	A	19930927	199518 B
AU 9471568	A	19950406	AU 9471568	A	19940830	199521
JP 7149670	A	19950613	JP 94231439	A	19940927	199532

Priority Applications (No Type Date): DE 4332789 A 19930927

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4332789	A1	6		C07C-029/151	
JP 7149670	A	4		C07C-009/04	
AU 9471568	A			C07C-029/151	

**Abstract (Basic): DE 4332789 A**

H2 energy storage process comprises converting a mixt. of H2 and CO2 into CH4 and/or MeOH in a reactor.

ADVANTAGE - CH4 and esp. MeOH are easily stored and handled, in contrast to H2, and the energy content/unit vol. of MeOH is about twice that of liq. H2. The process also reduced CO2 emissions.

Dwg.1/3

Derwent Class: E17; H06; J03; J04; X15

International Patent Class (Main): C07C-009/04; C07C-029/151

International Patent Class (Additional): C01B-003/02; C07B-061/00;  
C07C-001/12; C07C-031/04

?



19 BUND REPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 32 789 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 32 789.3  
22 Anmeldetag: 27. 9. 93  
43 Offenlegungstag: 30. 3. 95

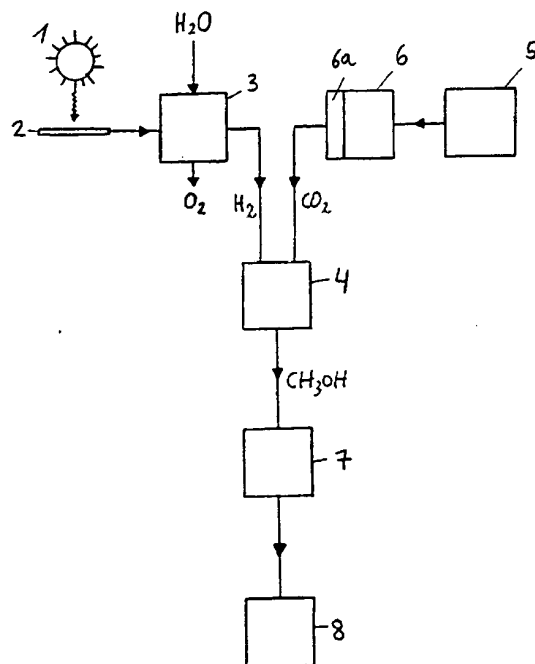
51 Int. Cl. 6:  
C 07 C 29/151  
C 07 C 31/04  
C 01 B 3/02  
C 07 C 1/12  
// B 01 J 23/72, 23/84

DE 43 32 789 A 1

- 71 Anmelder:  
ABB Research Ltd., Zürich, CH
- 74 Vertreter:  
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 61476 Kronberg
- 72 Erfinder:  
Eliasson, Baldur, Dr., Birmenstorf, CH; Killer, Eric,  
Wettingen, CH
- 56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:
- |    |              |
|----|--------------|
| DE | 42 20 865 A1 |
| DE | 41 26 349 A1 |
| DE | 32 24 870 A1 |
| DE | 29 15 210 A1 |
| US | 39 33 608    |
| EP | 02 05 119 A2 |

BOIT, H.-G.;  
u.a.: Beilsteins Handbuch der Organischen  
Chemie. In: Springer-Verlag, 4. Aufl., Bd. 1, 1972, S. 3;  
PRAGER, B.;  
u.a.: Beilsteins Handbuch der Organischen  
Chemie. In: Springer-Verlag, 4. Aufl., Bd. 1, 1918, S. 56, 57;  
RICHTER, F.;  
u.a.: Beilsteins Handbuch der Organischen  
Chemie. In: Springer-Verlag, 4. Aufl., Bd. 1, 1958, S. 3, 4;  
SANDSTEDE, G.: Möglichkeiten zur Wasserstoff-  
Erzeugung mit verminderter Kohlendioxid-Emission  
für zukünftige  
Energiesysteme. In: Chem.-Ing.-Tech. 63, 1991, Nr. 6, S. 5  
75-592;  
N.N.: Chem.-Ing.-Tech. 57, 1985, Nr. 11, S. 896-898;

- 54 Verfahren zur Speicherung von Energie
- 57 Zur Speicherung von Wasserstoffenergie wird eine Mischung von Wasserstoff und Kohlendioxid in einem Reaktor in Methan und/oder Methanol umgesetzt. Vorzugsweise wird dabei das Kohlendioxid aus dem Abgas fossil beheizter Energieerzeugungsanlagen verwendet. Methan bzw. Methanol können bei Bedarf als Energieträger für Fahrzeuge, Kraftwerke und Heizanlagen eingesetzt werden.



DE 43 32 789 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 508 013/337

6/39

## TECHNISCHES GEBIET

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Speicherung von Energie. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Speicherung von Energie aus Wasserstoff.

## TECHNOLOGISCHER HINTERGRUND UND STAND DER TECHNIK

Der Kohlendioxidausstoß fossiler Verbrennungsprozesse hat ein Ausmaß erreicht, das globale Veränderungen der Zusammensetzung der Atmosphäre bewirkt und über den Treibhauseffekt zu gravierenden Klimaveränderungen führen kann. Nach Angaben der IPCC-Kommission, welche die Weltklima-Konferenz in Genf im Oktober/November 1990 vorbereitet hat, müßte man die Emission von Kohlendioxid sofort um 60% reduzieren, um den Kohlendioxid-Gehalt der Atmosphäre zu stabilisieren.

Schon vor vielen Jahren wurde vorgeschlagen, Wasserstoff als Energieträger für Verkehrsmittel und stationäre Anlagen zu verwenden, weil die Verbrennung von Wasserstoff absolut "sauber" erfolgt. Abgesehen vom großen Energieaufwand bei seiner Herstellung ist der Transport, die Lagerung und Handhabung von Wasserstoff sehr problematisch.

Hingegen bietet sich die Umwandlung von Kohlendioxid in chemische Verbindungen an, die in großen Mengen Absatz finden könnten, z. B. als Treibstoff für Verkehrsmittel oder Verbrennungsanlagen. Zu diesen Verbindungen gehören in erster Linie Methanol oder auch Methan.

## KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Speicherung von Wasserstoffenergie anzugeben, das die geschilderten Probleme nicht aufweist und mit dazu beiträgt, den Gesamtausstoß von Kohlendioxid zu vermindern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Mischung von Wasserstoff und Kohlendioxid in einem Reaktor in Methan und/oder Methanol umgesetzt wird. Vorzugsweise wird dabei das Kohlendioxid aus dem Abgas fossil beheizter Energieerzeugungsanlagen verwendet.

Methan und insbesondere Methanol sind wesentlich problemloser zu speichern und handzuhaben. Bekanntlich ist Wasserstoff gasförmig unter normalen Bedingungen. Methanol hingegen ist bei Atmosphärendruck und normalen Bedingungen eine Flüssigkeit. Ein weiterer Vorteil von Methanol als Speicher gegenüber Wasserstoff ist, daß Methanol einen fast doppelt so hohen Energiegehalt pro Volumeneinheit hat als flüssiger Wasserstoff.

Die Umwandlung von Wasserstoffenergie ist zwar mit zusätzlichem apparativen Aufwand verbunden, doch überwiegen zumindest aus ökologischer Sicht die daraus resultierenden Vorteile:

Die Verbrennung von Methan oder Methanol erzeugt zwar wieder das Treibhausgas Kohlendioxid, doch gewinnt man das Kohlendioxid aus den Abgasen eines anderen Verbrennungsvorganges, z. B. fossil beheizten Kraftwerken, so wird der Kohlendioxidausstoß

gesamthaft vermindert.

Die Herstellung von Methan und Methanol aus Kohlendioxid und Wasserstoff kann dabei so erfolgen, daß die Ausgangssubstanzen Kohlendioxid und Wasserstoff einem thermischen Reaktor zugeführt und darin unter Überdruck und in Anwesenheit eines Katalysators in Methanol umgewandelt werden. Eine weitere Möglichkeit ist in der DE-A-42 20 865 beschrieben. Dort wird in einem Reaktor ein Gemisch aus Kohlendioxid und Wasserstoff oder einer Wasserstoff enthaltenden Substanz, z. B. Wasserdampf, stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt und auf diese Methan und Methanol erzeugt.

Die Ausgangssubstanz Wasserstoff kann nach einem der heute gängigen Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Elektrolyse, wobei als Energiequelle Kernenergie oder erneuerbare Energiequellen (Sonne, Wind, Wasserkraft, Biomasse) dienen können. Daneben kann der Wasserstoff durch Spaltung von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) mittels stiller elektrischer Entladungen, durch thermische Dissoziation, durch elektrolytische Dissoziation oder auch Dissoziation von Schwefelwasserstoff mittels Mikrowellen erzeugt werden. Gerade die letztgenannte Methode zeichnet sich durch vergleichsweise geringe Herstellungskosten aus. So werden z. B. bei Verwendung von Mikrowellen etwa  $2 \text{ kWh/m}_3$  Wasserstoff, bei der Elektrolyse etwa  $5 \text{ kWh/m}_3$  Wasserstoff benötigt (vgl. A.Z. Bagautdinov et al. "Proceedings of the 9th World Hydrogen Conference" Paris, France, June 22-25, 1992, pp. 87-90). Schwefelwasserstoff fällt bei bestimmten chemischen Verfahren quasi als Abfallprodukt an; er ist auch ein Nebenprodukt der erdgasverarbeitenden Industrie. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Schwefelwasserstoff hat dazu den Vorteil, daß dessen Bindungsenergie kleiner ist als die von Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels anhand der Zeichnung näher erläutert.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

In der Zeichnung sind Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Dabei zeigt:

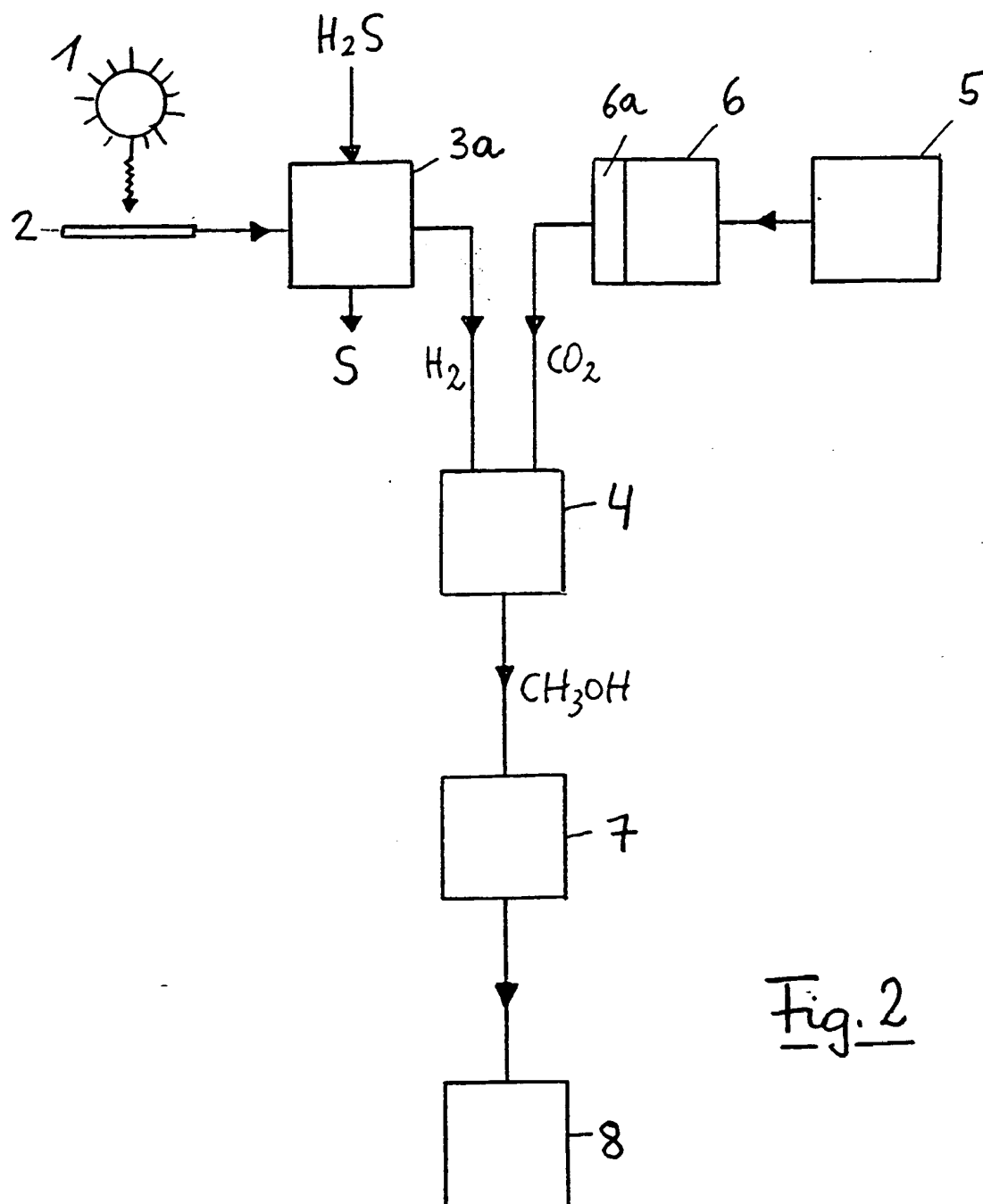
Fig. 1 eine erste Variante zur Speicherung von aus Sonnenenergie erzeugter Wasserstoffenergie unter Verwendung eines thermischen Reaktors, wobei als Wasserstoffquelle Wasser dient;

Fig. 2 eine zweite Variante zur Speicherung von aus Sonnenenergie erzeugter Wasserstoffenergie unter Verwendung eines thermischen Reaktors, wobei als Wasserstoffquelle Schwefelwasserstoff dient;

Fig. 3 eine zweite Variante zur Speicherung von aus Sonnenenergie erzeugter Wasserstoffenergie unter Verwendung stiller elektrischer Entladungen.

## WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Gemäß Fig. 1 wird Strahlungsenergie der Sonne 1 in einer Solarstromanlage 2 in elektrische Energie umgewandelt. Diese wird in einer Wasserelektrolyseanlage 3 zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff verwendet. Der entstandene Sauerstoff wird technischen oder sonstigen Zwecken zugeführt. Der Wasserstoff gelangt in einen Reaktor 4. Fossile Energie (Kohle, Gas, Erdöl), symbolisiert durch den Block 5 wird in einem Kraftwerk 6 in elektrische Energie und/oder Heizenergie umgewandelt. Die Abgasreinigungsanlage des Kraftwerks ist mit einer (bekannten) Einrichtung 6a zur

Fig. 2

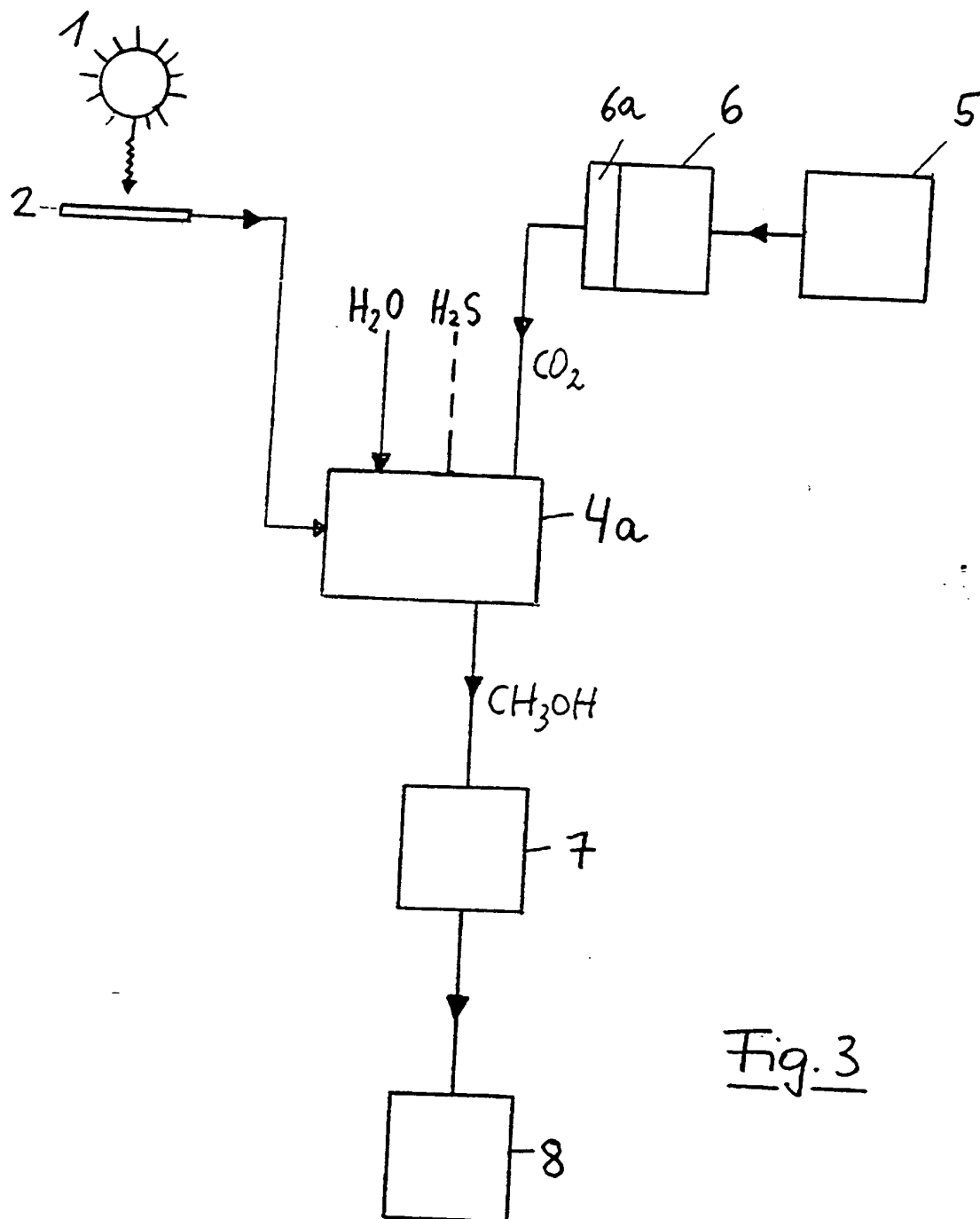


Fig. 3

Kohlendioxidgewinnung ausgerüstet, z. B. wie sie in der Firmenschrift der ABB Lummus Crest, 12141 Wickester, Houston, TX 77079-9570 U.S.A. "CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas" undatiert, beschrieben und dargestellt ist. Das gewonnene Kohlendioxid wird ebenfalls dem Reaktor 4 zugeführt.

Im Reaktor 4 wird z. B. nach dem aus der DE-A-42 20 865 bekannten Verfahren unter Einfluß stiller elektrischer Entladungen Methanol erzeugt. Alternativ kann die Methanolsynthese auch in einem thermischen Reaktor unter Druck und erhöhter Temperatur und in Anwesenheit eines Katalysators auf Kupferbasis erfolgen. Typische Katalysatoren sind beispielsweise in der Veröffentlichung von N. Kanoun et al. "Catalytic properties of new Cu based catalysts containing Zr and/or V for methanol synthesis from a carbon dioxide and hydrogen mixture" in CATALYSIS LETTERS 15(1992) 231 - 235, beschrieben.

Das auf diese gewonnene Methanol wird in einem Tank 7 gespeichert und kann je nach Bedarf Verbrauchern 8 wie Fahrzeugen, Kraftwerken etc. zugeführt werden.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird als Wasserstoffquelle Schwefelwasserstoff eingesetzt. Durch Mikrowellen, elektrische Entladungen, elektrolitische oder thermische Dissoziation kann Schwefelwasserstoff nach bekannten Verfahren in Wasserstoff und Schwefel zerlegt werden. Eine nach einem dieser Verfahren arbeitende Schwefelwasserstoffspaltanlage ist in Fig. 2 mit der Bezugsziffer 3a bezeichnet. Der neben Wasserstoff entstehende Schwefel wird anderweitig verwertet, der Wasserstoff hingegen gelangt in den Reaktor 4. Ansonsten entspricht der Aufbau und die Betriebsweise derjenigen nach Fig. 1.

In Fig. 3 ist eine dritte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Wasserstoffenergie-Speicherung schematisch dargestellt, bei welchem Kohlendioxid eine Wasserstoff enthaltende Substanz, z. B. Wasser oder Schwefelwasserstoff, einem Reaktor 4a zugeführt werden, in dem das Gemisch aus Kohlendioxid und der besagten Substanz stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt wird. Im Gegensatz zu den beiden anderen Varianten wird also hier der Wasserstoff direkt im Reaktor 4a erzeugt und reagiert mit dem Kohlendioxid. Dieses Verfahren und die zugehörige Einrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens ist in der DE-A-42 20 865 beschrieben und dargestellt, auf welches Dokument hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

In allen beschriebenen Alternativen ist dann die Solarenergie in Form von Methanol gespeichert. Nach den weiter oben beschriebenen Verfahren kann anstelle von Methanol auch Methan im Reaktor 4 erzeugt werden. Wenn auch Methan weniger einfach zu speichern und handzuhaben ist, bringt es gegenüber (verflüssigtem) Wasserstoff wesentliche Vorteile (weniger explosiv, leichter zu verflüssigen).

Die Bereitstellung von Wasserstoff kann aber auch auf andere Weise erfolgen, z. B. durch Wasserelektrolyseanlagen oder Schwefelwasserstoff-Spaltanlagen, die mit Nachtstrom gespeist werden.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Sonne
- 2 Solarstromanlage
- 3 Wasser-Elektrolyseanlage
- 3a Schwefelwasserstoff-Spaltanlage
- 4, 4a Methanolreaktoren

- 5 fossiler Energieträger
- 6 thermisches Kraftwerk
- 7 Methanolspeicher
- 8 Verbraucher

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Speicherung von Wasserstoffenergie, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Wasserstoff und Kohlendioxid in einem Reaktor in Methan und/oder Methanol umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid aus dem Abgas fossil beheizter Energieerzeugungsanlagen verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff unter Einsatz von Solar- oder Nuklearenergie aus Wasser oder Schwefelwasserstoff gewonnen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff in stillen elektrischen Entladungen aus Wasserdampf oder Schwefelwasserstoff gewonnen wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

